

Rec'd PCT/PTO 23 FEB 2005 #2

JP 03/10592

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

| | |
|----------|-------------|
| 21.08.03 | |
| REC'D | 12 SEP 2003 |
| WIPO | PCT |

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月23日

出願番号
Application Number: 特願2002-243505
[ST. 10/C]: [JP 2002-243505]

出願人
Applicant(s): トッパン・フォームズ株式会社

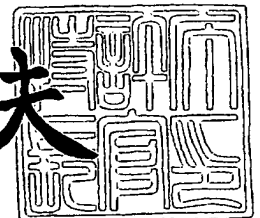
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3067792

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021175

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 13/00
A61K 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 トッパン・フ
ォームズ株式会社内

【氏名】 江藤 桂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 トッパン・フ
ォームズ株式会社内

【氏名】 日暮 久乃

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 トッパン・フ
ォームズ株式会社内

【氏名】 中山 雄介

【特許出願人】

【識別番号】 000110217

【氏名又は名称】 トッパン・フォームズ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜被覆トナー、薄膜被覆トナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂により薄膜被覆されたトナー。

【請求項 2】 前記熱硬化性樹脂はメラミン系樹脂または尿素系樹脂である請求項 1 記載の薄膜被覆トナー。

【請求項 3】 前記トナーは、エステル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂およびエポキシ系樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上の結着樹脂を含む請求項 1 又は 2 記載の薄膜被覆トナー。

【請求項 4】 薄膜被覆前のトナーの軟化温度は 40～150℃である請求項 1 乃至 3 何れかに記載の薄膜被覆トナー。

【請求項 5】 前記薄膜の平均膜厚は 0.01～3 μm である請求項 1 乃至 4 何れかに記載の薄膜被覆トナー。

【請求項 6】 分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散する工程と、
該分散物に熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーを混合する工程と、
該原料を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナーの表面に被覆する工程と
を具備する薄膜被覆微トナーの製造方法。

【請求項 7】 前記分散剤は、分子量 100,000 以下のアニオン性化合物である請求項 6 記載の薄膜被覆微トナーの製造方法。

【請求項 8】 前記被覆工程における前記分散剤の前記混合物に占める濃度は、0.1～15 質量%である請求項 6 又は 7 記載の薄膜被覆微トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂により薄膜被覆されたトナー、特にフラッシュ定着法に好適なトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真方式における現像剤の定着方式としては、加熱ロール法などの接触加熱方式、加圧ロール法などの接触加圧方式、フラッシュ定着法など非接触加熱方式などが提案されており、実用化されている。

【0003】

中でも、フラッシュ定着法では赤外線照射（フラッシュ発光）によりトナーを瞬時に加熱するため高速定着が可能であり、また、非接触な定着方式であるためトナーが定着される支持体の劣化が少ない等の理由から、近年、開発が盛んであり、例えば、高速可変プリンター等で採用されている。なお、フラッシュ定着法に関する先行技術文献は多数あるが、例えば特許文献1に近年の開発動向が記載されている。

【0004】

一方、高速定着を実現するためのトナーの開発も盛んであり、フラッシュ定着法に限らず加熱定着方式で高速定着を実現するために、例えば、軟化温度が低いトナーが開発されている。トナーの軟化温度が低ければ、少量の熱によりトナーを定着できるため、定着を高速化できる。しかしながら、軟化温度が低いトナーを使用すると、トナー同士が凝集し、搬送性が著しく低下し、使用不可能になる場合がある。一方、軟化温度が高いトナーを使用した場合、搬送性は良好であるが、例えばフラッシュ定着法で高速定着を実現するためには、高強度のフラッシュ光を照射する必要がある、エネルギーの消費が激しく、支持体が劣化する場合もあり、高速化に技術的な限界があった。

【0005】

トナーの低凝集性および高速定着性を両立する手段の一つに、トナーをカプセルに内包したカプセルトナーが考えられる。カプセルトナーは表面がカプセル樹脂壁であるため、軟化温度の低い結着樹脂を用いてもトナー同士が凝集することは殆どなく、十分に軟化温度の低い結着樹脂を用いることができ、色材を含有する液体を用いることもできる。

【0006】

しかしながら、内包物が液体の場合、例えば、搬送時にカプセル樹脂壁が破損し内包物が飛散する恐れがある。また、内包物が樹脂の場合、樹脂などの固体をカプセル化することは、例えば、非特許文献1に記載される様に多数提案されているが、その殆どが多核のマイクロカプセルに関するものであり、トナーの粒子径分布を殆ど変化させず、夫々のトナーを独立に薄膜の樹脂により被覆する方法は余り見受けられない。このため、所望の粒子径分布を有するトナーの製造は困難と考えられる。また、従来のマイクロカプセルの製造方法の殆どは液状の内包物を液状媒体に乳化分散した状態でカプセル化反応を進行させるものであり、トナー等の固体状のものを媒体に分散させた状態でカプセル反応を進行させる方法は余り見受けられない。

【0007】**【特許文献1】**

特開2002-182432号公報

【0008】**【非特許文献1】**

近藤 保および小石 真純著「マイクロカプセル<製法、性質、応用>」三共出版、1977年、第30～42頁

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

以上の様な状況に鑑み、トナーの低凝集性および高速定着性を両立し、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現し、特にフラッシュ定着法に好適なトナーを実現することを本発明の目的とする。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するための本発明によれば、熱硬化性樹脂により薄膜被覆されたトナーが提供される。

【0011】

また、分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散する工程と、該分散物に熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーを混合する工程と、

該原料を樹脂化して該熱硬化性樹脂を含む薄膜を該トナーの表面に被覆する工程と

を具備する薄膜被覆微トナーの製造方法が提供される。

【0012】

なお、熱硬化性樹脂のモノマー又はプレポリマーは熱硬化性樹脂の原料であり、モノマーの部分重合物、モノマーの初期重合物なども使用でき、これらの混合物も使用できる。

【0013】

更に、必要に応じて、被覆工程後に薄膜被覆微トナーを沈降法により回収し、洗浄し、加熱乾燥する。

【0014】

加えて、必要に応じて、加熱乾燥工程後に薄膜被覆微トナーを解砕する。

【0015】

以上の製造方法によれば、先ず、分散剤が溶解している水系媒体にトナーを固体状態で分散する。これに、被膜となる熱硬化性樹脂の原料を添加し、固体状態のトナーの表面で樹脂化する。この結果、個々のトナーを夫々に熱硬化性樹脂により薄膜被覆できる。

【0016】

この場合、薄膜樹脂被膜をカプセル樹脂壁と考えれば、夫々のマイクロカプセルはトナー微粒子を1つ含む単核マイクロカプセルと考えることもできる。そして、トナーの表面には薄膜の熱硬化性樹脂壁があるため、例え、軟化温度の低いトナーの場合でも、表面に薄膜被覆を形成することによりトナー同士が凝集することを抑制できる。

【0017】

更に、夫々のトナーが十分薄い樹脂薄膜で被覆されていれば、樹脂の薄膜被覆を行っても、トナーの平均粒子径および粒子径分布は殆ど変化しない。このため、薄膜を被覆する前のトナーが所望の平均粒子径および粒子径分布を有していれば、最終的に得られる薄膜被覆トナーも所望の平均粒子径および粒子径分布を有している。

【0018】

よって、以上の様な薄膜被覆トナーを用いれば、トナーの低凝集性および高速定着性を両立でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現でき、特にフラッシュ定着法に好適なトナーを実現できる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0020】

(被覆樹脂)

薄膜被覆される樹脂としては、トナーの低凝集性および高速定着性を両立でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現できるものであれば特に制限されないが、固体状のトナー上に被膜を形成するため、樹脂原料を反応場に水系媒体側からのみ供給する方式で作製できるものとされる。具体的には、*in situ* 重合法、液中硬化被覆法、コアセルベーション法などにより作製される被膜が好ましく、反応性などの観点から、*in situ* 重合法により作製される被膜が好ましい。*in situ* 重合法においては、水系媒体にのみに樹脂被膜の原料が存在しており、この原料が微粒子上で反応して樹脂化し、被膜が形成される。

【0021】

被膜を構成する樹脂の種類としては、上記の様な方法で形成されるものであれば特に制限されないが、トナーの凝集を十分抑制でき成膜性に優れる等の理由から、メラミン系、尿素レゾルシン系などの尿素系、ウレタン系、アミド系、オレフィン系、ゼラチン・アラビアゴム系などを使用し、吸水性が低く貯蔵安定性に優れる等の理由から、メラミン系および尿素レゾルシン系などが好ましい。メラミン系樹脂および尿素レゾルシン系樹脂は低吸水性であるため、薄膜被覆トナーを乾燥する際に薄膜被覆トナーが結着することを抑制し、トナーの平均粒子径および粒子径分布が変化することを抑制でき、また、貯蔵中に腐敗することもない。

【0022】

具体的には、被覆薄膜をメラミン樹脂から作製する場合、メチロール化メラミ

ン系化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

【0023】

また、被覆薄膜を尿素樹脂から作製する場合、メチロール化尿素系化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

【0024】

また、被覆薄膜をウレタン樹脂から作製する場合、アミノカルボニルモノオキシ化合物を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

【0025】

また、被覆薄膜をアミド樹脂から作製する場合、アミノ酸誘導体を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

【0026】

また、被覆薄膜をオレフィン樹脂から作製する場合、エチレン、プロピレン、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレンージビニルベンゼン等を用いた *in situ* 重合法などにより作製できる。

【0027】

なお、以上の中には熱硬化性樹脂以外の樹脂も含まれているが、必要に応じて、これらの非凝集性樹脂を使用することもできる。

【0028】

これらの樹脂により十分に薄膜の被膜が個々のトナー上に形成されている場合、被覆前のトナーの平均粒子径および粒子径分布と、被覆後のトナーの平均粒子径および粒子径分布と相違は僅かとなる。そして、被覆前のトナーの体積平均粒子径としては、製造の容易性の観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。同様に、被覆後のトナーの体積平均粒子径としても、製造の容易性および被覆後の薄膜被覆トナーの回収性の観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、一方、画像の解像度の観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 1

0 μm 以下が更に好ましい。なお、トナーの体積平均粒子径および粒子径分布は、例えばCoulter Electronics社（英国）製コールターマルチサイダーを用いて測定できる。

【0029】

また、トナー上に被覆された薄膜の平均膜厚は、被覆前のトナーの平均粒子径と被覆後のトナーの平均粒子径とから算術的に計算できる。また、薄膜被覆トナーをエポキシ樹脂中などで固定し、切断して、断面を電子顕微鏡で観察することによっても計測できる。この様にして計測される薄膜の平均膜厚は、トナー同士の凝集を十分抑制する観点から、0.01 μm 以上が好ましく、0.05 μm 以上がより好ましく、0.1 μm 以上が更に好ましく、一方、被覆後のトナーの平均粒子径および粒子径分を所望の範囲とするため、3 μm 以下が好ましく、2 μm 以下がより好ましく、1 μm 以下が更に好ましい。

【0030】

（結着樹脂）

結着樹脂はトナーの構成要素を十分結着し、トナーの良好な定着性および帯電性などを実現するものであれば特に制限されないが、ビニルアルコール系樹脂、ビニルエーテル系樹脂、ビニルブチラル系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂、エポキシ系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アミド系樹脂、ビニルトルエン重合体、マレイン酸重合体、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、シリコン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂、ワックス類；これらの樹脂の単量体成分の共重合体などを使用し、必要に応じて複数の樹脂を併用することもできる。

【0031】

中でも、フラッシュ定着法を念頭とする場合は、エステル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂などが好ましく、これらの樹脂を構成する単量体からなる共重合体、これらの樹脂のアロイ等も使用できる。

【0032】

例えば、エステル系樹脂の場合、アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3. 3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2. 0) - ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等を使用する。

【0033】

また、必要に応じて、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等の2価のアルコール；ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールを使用することもでき、以上のアルコール成分を2種以上併用することもできる。

【0034】

また、酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、これらの無水物などを使用し、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ブチルコハク酸、n-ブテニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等の2価のカルボン酸を使用し、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1

、3, 5-ベンゼントリカルボン酸などの3価以上のカルボン酸成分も使用できる。

【0035】

なお、エステル系樹脂の形成反応を促進するために、例えば、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することもできる。

【0036】

一方、スチレン系樹脂およびスチレン系樹脂の単量体成分の共重合体の具体例としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びスチレン誘導体のホモポリマー；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体などを使用する。

【0037】

更に、架橋構造を有する樹脂を結着樹脂として使用することもできる。結着樹脂の架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を使用し、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタジオールジメタクリレート等の二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物などを使用し、必要に応じて複数を併用することもできる。

【0038】

なお、結着樹脂のトナー全体に占める割合は、普通、50～95質量%とする。

【0039】

また、以上の様な結着樹脂には、軟化温度を低下させるために、高沸点（300℃以上）のオイル類、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、流動パラフィン、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等を、トナー全体に対して、0.1～20質量%添加することもできる。

【0040】

トナーの軟化温度は、トナーを樹脂薄膜で被覆する際にトナーが軟化することを抑制するため、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、一方、定着温度を十分低温とし、また高速の定着を実現する観点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、100℃以下が更に好ましく、80℃以下とする場合もある。なお、トナーの軟化温度は、例えば、JIS K 7234に従い環球法および水銀置換法などにより測定できる。

【0041】

(色材)

色材としては、トナーの特性を低下させることなく十分に着色できるものであれば特に制限されないが、チャネルカーボン、ファーネスカーボン等のカーボンブラック；ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料；ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料；銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料；分散染料、油溶性染料などを用い、必要に応じて複数の色材を併用することもできる。

【0042】

また、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、バライト粉、ホワイต์カーボン、シリカ、アルミナホワイต์、水酸化アルミニウム、カオリンクレー等の粘土鉱物、タルク、マイカ、ネフェリンサイアナイト等の体質顔料も使用できる。

【0043】

黒色トナーの場合、黒色色材として、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー色材、マゼンタ色材およびシアン色材を混合して黒色に調色された色材などを用いる。

【0044】

カラー画像の場合、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー等を作製する。

【0045】

イエロー色材としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168及び180等を使用し、C. I. ソルベントイエロー93、162、163等の染料を併用しても良い。

【0046】

マゼンタ色材としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノ、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221及び254等を使用する。

【0047】

シアン色材としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物などを使用し、具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62及び66等を使用する。

【0048】

白色トナーの場合、白色色材として、酸化チタン、チタン白、酸化亜鉛、亜鉛白、硫化亜鉛、リトポン、鉛白、アンチモン白、ジルコニア、酸化ジルコニア等

を使用する。

【0049】

なお、色材のトナー全体に占める割合は、普通、1～20質量%とする。

【0050】

(電荷制御剤)

電荷制御剤としては、トナーの特性を低下させることなく十分に電荷を制御できるものであれば特に制限されないが、負極性電荷制御剤および正極性電荷制御剤を用いる。

【0051】

負極性電荷制御剤の具体例としては、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸およびそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体、及びノンメタルカルボン酸系化合物などが有るが、Cr錯塩染料などの電子受容性染料、電子受容性有機錯体、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、塩素化パラフィン等が好ましい。

【0052】

また、正極性電荷制御剤の具体例としては、ニグロシン、脂肪酸金属塩による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩および4級アンモニウム塩又はオニウム塩のレーキ顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、例えば、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物）、高級脂肪酸、高級脂

脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類などが有るが、電子供与性のニグロシン染料、第四級アンモニウム塩などが好ましい。

【0053】

なお、電荷制御剤のトナー全体に占める割合は、普通、0.01～10質量%とする。

【0054】

(キャリア成分)

現像剤の種類には、一般に2成分系および1成分系が有る。2成分系で使用するトナーは、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処理剤などを用いて作製され、キャリアと混合されて2成分系現像剤とされる。

【0055】

一方、1成分系現像剤の場合、結着樹脂、色材、電荷制御剤、離型剤、表面処理剤などに加え、キャリア成分がトナーに配合されており、トナーのみで現像剤として使用する。1成分系現像剤用のトナーはキャリア成分を含んでいるため、2成分系現像剤用のトナーと比較して、密度が高い。このため、薄膜被覆トナーを洗浄後、沈降法により薄膜被覆トナーを回収する際、薄膜被覆トナーの高い沈降速度を実現できるため、回収を良好に行うことができ、分散剤などを容易に除去できる。

【0056】

このような観点から、キャリア成分としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の金属；これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属；これらの金属の合金、酸化物およびその混合物などを使用し、具体的には、表面酸化の鉄粉、表面未酸化の鉄粉、ニッケル粉、銅粉、亜鉛粉、コバルト粉、マンガン粉、クロム粉、希土類粉などの金属粉；これらの

金属の酸化物粉；これらの金属の合金粉；これらの合金の酸化物粉；フェライト粉；マグネタイト粉などを使用し、トナー全体に対して1～60質量%添加する。

【0057】

(薄膜被覆トナーの製造方法)

トナー表面に薄膜を被覆する工程は、分散剤が溶解している水系媒体に、トナーを固体状態で分散した状態で行われるため、良好な薄膜被覆を実現するためには、分散剤の選択が重要である。分散剤は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させ、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去できる等の観点から選択される。洗浄工程において分散剤を十分に除去できない場合、薄膜被覆トナーの洗浄後に加熱乾燥すると、薄膜被覆トナーが結着することがある。薄膜被覆トナーが結着すると、トナーの平均粒子径および粒子径分布が乱れることとなり、結着した薄膜被覆トナーを強制的に解砕すると被膜が剥離する場合がある。

【0058】

トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点からは、カルボキシル基などを有するアニオン性分散剤が好ましい。また、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点からは、分散剤の分子量は100,000以下が好ましい。

【0059】

より具体的には、重量平均分子量100,000以下の高分子化合物および分子量10,000以下の低分子化合物が好ましい。また、高分子化合物の場合、重量平均分子量は10,000以下がより好ましく、低分子化合物の場合、分子量は1,000以下がより好ましい。

【0060】

なお、分散剤の分子量の指標として、分散剤の25質量%水溶液の25℃における溶液粘度は、500mPa・s以上が好ましく、1,000mPa・s以上がより好ましく、2,000mPa・s以上が更に好ましく、一方、100,000mPa・s以下が好ましく、50,000mPa・s以下がより好ましく、

30,000 mPa・s 以下が更に好ましい。

【0061】

また、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度は、トナーを十分に分散し、トナー表面で樹脂化を十分に進行させる観点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、一方、薄膜形成後の洗浄工程において分散剤を十分に除去する観点から、15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下とする場合もある。

【0062】

なお、分子量の高い分散剤を使用する場合は、分散剤の濃度を低下させる。例えば、重量平均分子量が100,000～1,000,000の分散剤を使用する場合や、25質量%水溶液の25℃における溶液粘度が100,000～100,000 mPa・sの場合、樹脂化反応による被覆工程において分散剤の混合物に占める濃度を、例えば0.01～0.1質量%とする。

【0063】

また、分散剤の種類としては、ポリ及びオリゴ(メタ)アクリル酸、スチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30～80%が好ましい)、スチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、エチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30～80%が好ましい)、エチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの部分加水分解開環物(開環率は30～80%が好ましい)、イソブチレン-無水マレイン酸の共重合ポリマー及びオリゴマーの完全加水分解開環物、ポリ及びオリゴビニルアルコール、ヘキサエチルセルロース由来のオリゴマー、メチルセルロース由来のオリゴマー、カルボキシメチルセルロース由来のオリゴマー、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン硫酸塩などを使用でき、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0064】

ここで、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、トナーを分散する温度と樹脂薄膜の原料を混合する温度とは、原料を樹脂化し被覆を形成する樹脂化反応温度より低くすることが好ましく、更に樹脂化反応温度は徐々に昇温することが好ましい。具体的には、分散温度および混合温度は10～40℃が好ましく、樹脂化反応温度は、昇温後の最高温度が40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、一方、100℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましく、80℃以下が更に好ましい。

【0065】

なお、樹脂化反応の最高温度は、トナーの軟化温度より低温が好ましい。

【0066】

また、樹脂化反応が急激に進行することを抑制するために、樹脂化反応用の混合物は弱酸性が好ましく、具体的にはpHを3～6程度にする。

【0067】

以上の様にして得られた薄膜被覆トナーは、被覆工程後の洗浄工程において沈降法により容易に回収でき、分散剤を容易に除去できるので、加熱乾燥しても、薄膜被覆トナー同士が結着することは殆どない。このため、加熱乾燥工程後に薄膜被覆微トナーを容易に解砕でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を有する薄膜被覆トナーを製造できる。

【0068】

(定着方法)

以上で得られた薄膜被覆トナーの定着方法は特に限られず、加熱方式および加圧方式の何れにおいても使用できる。加熱方式の場合、加熱により薄膜被覆トナーの内芯トナーが熱膨張し薄膜被覆が破壊されることで内芯トナーが露出され支持体に定着される。加熱の際の熱エネルギーは薄膜被覆が破壊されるのに必要な量で十分であり、内芯トナーとして軟化温度が十分に低いものを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できる。一方、加圧方式の場合、圧力により薄膜被覆が破壊されることで内芯トナーが露出され支持体に定着される。

【0069】

なお、必要に応じて、加熱と加圧を併用することにより、高速な定着を実現できる。

【0070】

以上の様な加熱方式および加圧方式による定着において、定着速度をより向上できるため加熱方式が好ましく、加熱方式の中でも、支持体の劣化が少なく定着速度を更に向上できるため、非接触の加熱方式が好ましい。特に、非接触加熱方式の中でも、フラッシュ定着法が好ましい。フラッシュ定着法においては、赤外線照射により内芯トナーの温度が瞬時に昇温されるため、内芯トナーが瞬時に熱膨張し薄膜被覆が瞬時に破壊され、高速な定着を実現できる。

【0071】

以上の定着方式において、軟化温度が低い内芯トナーを使用すれば低エネルギーで高速な定着を実現できるが、内芯トナーは薄膜被覆されているため、軟化温度が低い内芯トナーを使用しても、薄膜被覆トナー同士が凝集することを抑制できる。

【0072】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。なお、特に明記しない限り、試薬等は市販の高純度品を使用する。

【0073】

(実施例1) 薄膜被覆トナー1

市販の2成分系現像剤用でフラッシュ定着用で黒色トナー1に薄膜被覆を施した。黒色トナー1の体積平均粒子径は $7\mu\text{m}$ 、軟化温度は 120°C 、結着樹脂はエステル系であり、色材はカーボンブラックである。

【0074】

先ず、25質量%水溶液の 25°C における溶液粘度が $8,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のポリアクリル酸を水に溶解し、 pH が4.5で濃度が5質量%の水系媒体を調製した。この水系媒体300質量部に上記の黒色トナー1を100質量部を室温で分散し、これにヘキサメチロールメラミン初期重合物（昭和高分子社製、商品名

:ミルベン607) 8. 2質量を室温で混合した。得られた室温の混合物を20分で70℃に昇温し2時間で樹脂化反応を行い、黒色トナー1の表面をメラミン樹脂で被覆した。

【0075】

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、4,000rpmで10分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

【0076】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を4回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、ポリアクリル酸を除去した。洗浄性は良好であった。

【0077】

その後、薄膜被覆トナーを40℃で加熱乾燥したが結着などが発生することなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー1を得た。

【0078】

得られた薄膜被覆トナー1の体積平均粒子径を測定すると8 μ mであり、平均膜厚0.5 μ mの薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径は大きくは変化していないことが分った。また、被覆形成前のトナーの粒子径分布と、被覆形成後のトナーの粒子径分布とを測定したところ、粒子径の分布関数は両者で同様であり、薄膜被覆によりトナーの粒子径分布も大きくは変化していないことが分った。更に、図1(a)には被覆形成前のトナーの電子顕微鏡写真を、図1(b)には被覆形成後のトナーの電子顕微鏡写真を示したが、これらの写真より、トナーが個別に被覆されていることが分った。

【0079】

更に、薄膜被覆トナー1は凝集性を示さず、紙上に薄膜被覆トナー1の薄層を形成しフラッシュ光を照射したところ、薄膜被覆は破壊され、紙に薄膜被覆トナー1が定着された。

【0080】

(実施例2) 薄膜被覆トナー2

黒色トナー 1 の代わりに、マグネタイトを含む市販の 1 成分系現像剤用の黒色トナー 2 を使用した以外は、薄膜被覆トナー 1 と同様にして薄膜被覆トナー 2 を作製した。遠心沈降の際の回収性が特に良好であり、薄膜被覆トナー 1 と同等以上の性能を有していた。

【0081】

(実施例 3) 薄膜被覆トナー 3

市販の 2 成分系現像剤用でフラッシュ定着用の黒色トナー 3 に薄膜被覆を施した。黒色トナー 3 の体積平均粒子径は $7\mu\text{m}$ 、軟化温度は 70°C 、結着樹脂はエステル系であり、色材はカーボンブラックである。

【0082】

まず、10 質量%のエチレンー無水マレイン酸共重合体（モンサント製、商品名：EMA-31）300 質量部と、尿素 5 質量部と、レゾルシノール 0.5 質量部とを混合し、水酸化ナトリウム水溶液により pH を 3.2 とした。これに 300 質量部に黒色トナー 3 を 100 質量部を室温で分散し、更にホルマリン 12.5 質量部を室温で混合した。得られた室温の混合物を 20 分で 60°C に昇温し 2 時間で樹脂化反応を行い、黒色トナー 3 の表面を尿素レゾルシン樹脂で被覆した。

【0083】

樹脂化反応を終了後、混合物を室温まで冷却し、4,000 rpm で 10 分の遠心により薄膜被覆トナーを沈殿させ、上澄みを除去して薄膜被覆トナーを回収した。沈降性は良好であった。

【0084】

回収された薄膜被覆トナーを再び水に懸濁し遠心沈降して上澄みを除去する操作を 4 回繰返し、薄膜被覆トナーを洗浄して、エチレンー無水マレイン酸共重合体を除去した。洗浄性は良好であった。

【0085】

その後、薄膜被覆トナーを 40°C で加熱乾燥したが結着などが発生することはなく、簡単な解砕操作により、薄膜被覆トナー 3 を得た。

【0086】

得られた薄膜被覆トナー 3 の体積平均粒子径を測定すると $7.2 \mu\text{m}$ であり、平均膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ の薄膜が形成されたと考えられ、薄膜被覆によりトナーの平均粒子径および粒子径分布は大きくは変化しておらず、トナーが個別に被覆されていることが分った。

【0087】

更に、薄膜被覆トナー 3 は凝集性を示さず、紙上に薄膜被覆トナー 3 の薄層を形成しフラッシュ光を照射したところ、薄膜被覆は破壊され、紙に薄膜被覆トナー 1 が定着された。

【0088】

(実施例 4) 薄膜被覆トナー 4

黒色トナー 1 の代わりに、マグネタイトを含む市販の 1 成分系現像剤用の黒色トナー 2 を使用した以外は、薄膜被覆トナー 3 と同様にして薄膜被覆トナー 4 を作製した。遠心沈降の際の回収性が特に良好であり、薄膜被覆トナー 3 と同等以上の性能を有していた。

【0089】

【発明の効果】

樹脂により個々に薄膜被覆されたトナーを用いることにより、トナーの低凝集性および高速定着性を両立でき、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現でき、特にフラッシュ定着法に好適なトナーを実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

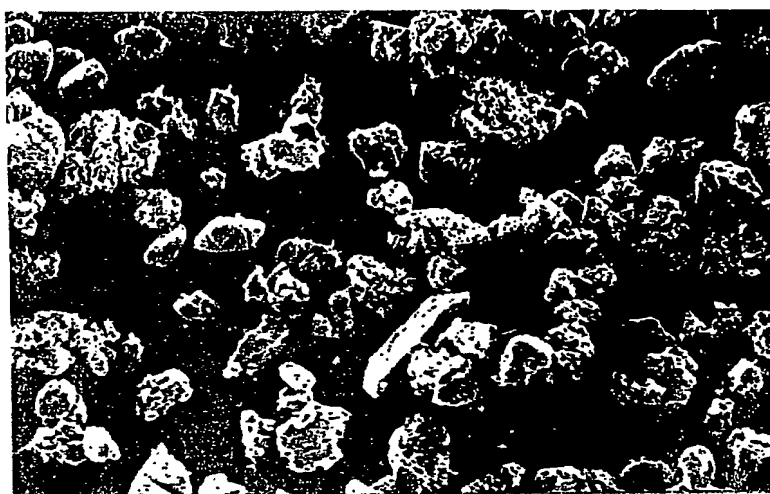
トナーを電子顕微鏡により観察した結果である。

【書類名】

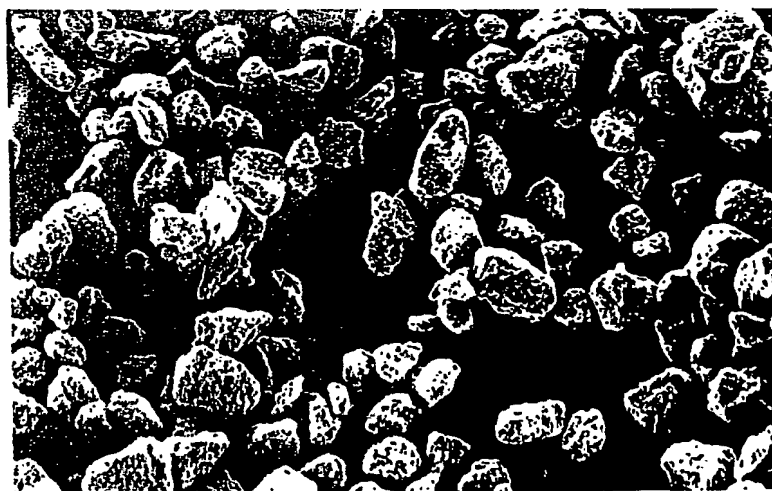
図面

【図 1】

(a)



(b)



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナーの低凝集性および高速定着性を両立し、所望の平均粒子径および粒子径分布を実現し、特にフラッシュ定着法に好適なトナーを実現する。

【解決手段】 図 1 (b) の様な、樹脂により個々に薄膜被覆されたトナーを用いる。

【選択図】 図 1

特願 2002-243505

出願人履歴情報

識別番号

[000110217]

1. 変更年月日 1997年 4月14日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地
氏 名 トップラン・フォームズ株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目7番3号 トップラン・フォームズビル
氏 名 トップラン・フォームズ株式会社
3. 変更年月日 2003年 7月22日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目7番3号
氏 名 トップラン・フォームズ株式会社